

JP1193335A

Publication Title:

NOVEL CELLULOSIC POROUS MEMBRANE

Abstract:

Abstract of JP 1193335

(A) Translate this text PURPOSE:To provide the above porous membrane composed of uniform microfibrils interlocked with each other in the form of net, having high intramolecular hydrogen bond property, low influence upon human body and excellent mechanical strength and useful as ultrafiltration membrane, blood dialysis membrane, etc. CONSTITUTION:The objective porous membrane has a cellulose I crystal system having an intramolecular hydrogen bond property Hb of $\geq 80\%$ (estimated from a solid ^{13}C -NMR peak originated from C4 carbon of glucopyranose ring constituting a cellulose skeleton) and a polymerization degree of ≥ 800 . The membrane is constructed of cellulose microfibrils having diameter of 1.5-10nm and interlocked with each other in the form of net. The average pore diameter of the membrane is $\leq 3,000\text{nm}$ (measured by water flow-rate method) and the porosity Pr is 50-93%.; Preferably, the dynamic modulus of the membrane is $\geq 7.8 \times 10^9$ dyne/cm 2 ; at 30 deg.C and a measuring frequency of 110Hz and the peak temperature Tmax of the mechanical loss tangent $\tan \delta$ is ≥ 210 deg.C.

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A) 平1-193335

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月3日

C 08 J 9/28
B 01 D 13/04

CEP

8517-4F
B-7824-4D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 新規セルロース系多孔膜

⑯ 特 願 昭63-17259

⑰ 出 願 昭63(1988)1月29日

⑱ 発 明 者 岡 島 邦 彦

大阪府高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 松 田 由 紀 子

大阪府高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 青 木 朗

外3名

明 細 書

1. 発明の名称

新規セルロース系多孔膜

2. 特許請求の範囲

1. セルロースの骨格を形成するグルコピラノース環のC₄炭素に由来する固体¹3C-NMRピークから評価され分子内水素結合性の程度Hbが80%以上で、かつ、重合度が800以上であるセルロースI型結晶系を有し、直径1.5~10nmのセルロースマイクロフィブリルが網目状に交絡して構成される多孔膜であって、水流速法で測定される平均孔径が3000nm以下で、かつ、空孔率Prが50~93%であることを特徴とするセルロース系多孔膜。

2. 測定周波数110Hzにおける30℃の動的弾性率が $7.8 \times 10^9 (100 - Pr)^{-1} \text{ dyne/cm}^2$ 以上であり、かつ、力学的損失正接 $\tan \delta$ のピーク温度Tmaxが210℃以上である請求1記載のセルロース多孔膜。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、分子内水素結合性が格段に高いために屈曲強度や湿潤時の寸法安定性が飛躍的に優れ、セルロースI型の結晶型を有する直径1.3~10nmのセルロースマイクロフィブリルが網目状に交絡して構成される多孔膜に関する。本発明の多孔膜はそれ自体で液体または気体混合物中の目的とする成分の分離除去および濃縮に有用であるばかりでなく、その優れた機械的性質の故に他の高分子を塗布する基材膜としての利用価値がある。

〔従来の技術と発明が解決しようとする課題〕

従来セルロースの多孔膜は、セルロースを溶媒に溶解し、このドープに非溶媒である第3成分を添加しドープ全体をミクロ相分離状態にして押し出し流延後、非溶媒中で凝固せしめるか、セルロースドープに用いた溶媒に溶解する第3成分を混合溶解しセルロースと第3成分両者の非溶媒中に押し出して凝固後、第3成分のみを溶出する溶媒

で処理するか、該ドーブをセルロースに対しては非溶媒でかつ第3成分には溶媒として作用する媒体中に押し出して製膜するか、容易にセルロースに再生しうるセルロース誘導体について上記のセルロース多孔膜の製造法と同様の過程を経た後、該誘導体をセルロースに再生する処理を行うことによって製造されてきた。これらの方法で得られるセルロース多孔膜はいわゆる再生セルロース膜といわれ、セルロースⅠ型型の結晶型を有する部分といわゆる無定形部分とから成るものである。又製膜膜の重合度も最大で800位で多くの場合300以下である。従って、従来の多孔膜は機械的強度、特に屈曲強度に難点がある。一般に湿式法にて製膜する場合、孔の形成はポリマー、溶媒、非溶媒の組合せによって決定される臨界点でのポリマー濃度とポリマーの溶媒中での初濃度との大小関係で理論的に決ってしまう。いづれにしても、相分離した高分子濃厚相中のポリマーの2次粒子が連結してその間に孔を形成するか、高分子希薄相が高分子濃厚相の海につつまれてそのまま孔と

して構築するかのいずれかである。従って、上述の欠点を解決しようとするポリマーの構築構造を制御する必要があるが、これらは極めて困難な作業を要する。究極の解決方法は高重合度化と極限構造化(例えば、完全結晶化、高配向化)を達成することにある。又、マイクロフィブリルで構成された多孔膜を製造する従来の技術は、ポリエチレンなどを延伸し、マイクロフィブリルを形成せしめるものであるが、これらの方法で得られた多孔膜は、結節部とマイクロフィブリルの部分からなりたっている。従って、従来のマイクロフィブリルで構成された多孔膜は均一ではなく、分離効率で劣っている。本発明者らはかかる点を鋭意検討して生合成セルロースに着目して本発明に到った。

本発明は、酢酸菌培養過程で副生物として排泄されるセルロースを高分子主成分としてなるゲル状物を適宜処理して、機械的強度の高い、均一な構造物からなる新規な多孔膜を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の前述の目的はセルロースの骨格を形成するグルコピラノース環のC₄炭素に由来する固体13C-NMRピークから評価されかつ内水素結合性の程度H_bが80%以上で、かつ、重合度が800以上であるセルロースⅠ型結晶系を有し、直径1.5~10nmのセルロースマイクロフィブリルが網目状に交絡して構成される多孔膜であって、水流速法で測定される平均孔径が3000nm以下で、かつ、空孔率が50~93%であることを特徴とする新規セルロース多孔膜によって達成される。特に、測定周波数110Hzにおける30℃の動的弾性率が $7.8 \times 10^9 (100 - Pr)^{-1} \text{ dyne/cm}^2$ 以上であり、かつ、力学的損失正接 $\tan \delta$ のピーク温度Tmaxが210℃以上であると好ましい。ここで、Pr.はあとで定義される多孔膜の空孔率である。一方分子内水素結合性の程度H_bは、通常、分子配列の規則性を表すもので80%以上で極めて優れた機械特性を与える必要条件となる。この値は従来の再生セルロース膜ではその製法上到底到

達困難な値であって、この点からも後述する生合成セルロースの利用が有利となる。H_bはセルロースの骨格を形成するグルコピラノース環のC₄炭素に由来する大略2本の固体13C-NMRピーク強度比から以下のように評価される。図1に本発明の代表的多孔膜Aと従来の再生セルロース多孔膜Bの固体13C-NMRスペクトルを示し、これを用いてH_bの評価法を述べる。図中、C₁-C₆の記号はグルコース環を構成する炭素に由来するピークを示す。通常、C₄炭素は第1図スペクトルBに示す様に、大略シャープなピーク(図中斜線部)とブロードなピークの2つに別れ、シャープなピークが高い分子内水素結合性を反映している。H_bは斜線部領域の面積比率で表され、以下の様に定義される。

$$H_b = 100 \times (C_{4h} / (C_{4h} + C_{4l}))$$

ここで、C_{4h}、C_{4l}はそれぞれシャープなピークおよびブロードなピークの面積強度である。この図からも明らかなように、本発明の多孔膜は従来の膜に比べ極めて分子内水素結合性が高い。

一方、重合度も機械特性の向上に不可欠であつて、800以上であれば光や酸素による劣化に対する耐久性も満足される。この必須条件も生合成セルロースの利用によって達成される。一般に、セルロースの最終製品で重合度800以上の物は珍しく、最終製品の原料としての木材パルプ、糊リントナーの一部に800以上の物が在る程度である。セルロースの重合度はそのカドキセン溶液中の25℃での粘度から決定した粘度平均重合度を用いた。その測定方法を詳述すると、試薬特級のエチレンジアミン900gを蒸留水2414gに、混合液を0℃に保ちながら徐々に加え、更に、試薬特級の酸化カドミウム318gを上記混合液に0℃に保ち、攪拌しながら、2～3時間かけて徐々に混合し、-15℃で一昼夜静置し、この上澄液950mlにエチレンジアミン60ml、蒸留水155ml、カセイソーダ14gを加え、カドキセン原液とする。多孔膜から分離したセルロースを6℃以下に保ちながらカドキセン原液に溶解し、使用したカドキセン原液と同体積の蒸留水で希釈

よって基本的に制約されるものである。即ち、平均孔径3000nm以上の多孔膜では孔の均一性に欠点を有し有用な分離膜素材とすることは難しい。本発明の本発明のセルロース多孔膜はマイクロフィブリルが網目状に交絡している層状構造を持つので孔径の低いところは膜厚を大きくすることによっていくらかでも調整できる。しかし、本発明の多孔膜が分離膜として有効に機能するためには0.2nm以上であることが望ましい。本発明の多孔膜は空孔率が高くて機械的強度の優れたものが得られる特徴を有する。空孔率93%以上の多孔膜は極度に機械的特性（形態維持性）の損傷を招き、また、孔の均一性も保証できない。空孔率の低い膜は本質的にはいくらかでも製造可能であるが、分離膜としての有効な機能を果たすためには平均孔径と関連して50%以上が好ましい。

ここでいう空孔率は以下の様にして決定される。即ち、多孔膜を60.2mmHg下で6時間乾燥し、一定表面積を持つ膜に切断し、その厚みを厚み計にて30個所を測定し平均厚を求め、膜の見かけ体

積、その溶液中のセルロース濃度を c (g/cc) とする。水の落下秒数が20℃で約80～120秒のクペロー型粘度計で測定した、25℃におけるセルロース/カドキセン溶液の落下秒数を t 、上記カドキセン原液を蒸留水で2倍希釈した液の落下秒数を t_0 とし、 $[\eta] = 11m[(t/t_0 - 1)/c]$ で定義される極限粘度数を、Brown, Wikstromの粘度式(Euro-Polym.J., 1, 1 (1966)に記載) $[\eta] = 3.85 \times 10^{-2} \times M_v^{0.76}$ に代入して得た粘度平均分子量 M_v を、1.62で除した値を粘度平均重合度とした。極限粘度数の決定に当たっては、粘度の濃度依存性に関する経験則を用いて、濃度一点での落下秒数の値から、以下の二次方程式の解として求めても良い。

$$ek[\eta]^2 + [\eta] - v = 0$$

但し、 $v = (t/t_0 - 1)/c$

$$k = 0.08361v + 0.2061$$

本発明の多孔膜としての特性は水流速法で測定される平均孔径が3000nm以下で、かつ、空孔率Prが50～93%であるが、これらは製造法に

関し、 V_p を算出し、その重量 W を秤量、多孔膜中の構成成分（セルロース、セルロース関連物質、作酸剤等）の平均比重を 1.5621 g/cm^3 と仮定して、以下の式より算出する。

$$Pr = (1 - W / (V_p \times 1.5621)) \times 100$$

セルロースと蛋白の比率は別途用意した既知重量の多孔膜から蛋白をアルカリにて除去してその多孔膜重量から決定できる。

水流速法による平均孔径(D)は一定面積の平膜を通過する水の流出量を時間および差圧の関数として測定し、以下の式から算出した。

$$D (\text{nm}) = 2.0 \times \frac{V \cdot T \cdot \mu}{dP \cdot A \cdot Pr}$$

V : 流出量 (ml/min)

T : 膜厚 (μm)

dP : 圧力差 (mmHg)

A : 膜面積 (m^2)

Pr : 空孔率

μ : 水の粘性率 (cP)

本発明のセルロース多孔膜の内でも特に優れた

機械強度を示すものは測定周波数110 Hzにおける30℃の動的弾性率が $7.8 \times 10^9 (100 - Pr)^{-1}$ dyne/cm²以上であり、かつ、力学的損失正接tan δのピーク温度Tmaxが210℃以上である。一般に、公知のセルロース多孔膜では動的弾性率は 10^9 dyne/cm²のオーダーを示すのは極めて稀であり、Tmaxは260℃以上である。つまり、本発明のセルロース多孔膜は、比較的低いTmaxをもつわりに極めて高い弾性率を持つ特徴がある。低い平均のTmaxは蛋白等が多孔膜中に存在することも原因する。

本発明のセルロース多孔膜は以下のような方法で作成される。即ち、先ず、第一段階として、セルロース生産菌、例えば、酢酸菌（アセトバクター・アセチ・サブスピーシス・キシリナム（*Acetobacter aceti subsp. xylinum*）IF013693を炭素源及び窒素源等を加えた培地内で培養し、培養過程で培地内に代謝副産物セルロースを主成分とする水性ゲルを作成する。第二段階として、このようにして得られた水性ゲル

を行った。得られたセルロース多孔膜は、Hb 86.1%，重合度972，膜厚24.5 μm，水流速平均孔径28.4 nm，空孔率63.7%の構造を呈した。

このセルロース多孔膜の引っ張り強度を東洋ポールドウィン社製テンシオンにより測定すると、乾燥状態で4627 kg/cm²であった。

このセルロース多孔膜の構造を走査型電子顕微鏡で観察し、第2図(a)（表面層）、第2図(b)（中間層）、第2図(c)（裏面層）に示す。

第2図に示すように、このセルロース多孔膜は表面層、中間層、裏面層とも約8 nmのマイクロフィブリルがこうらした均一な構造であった。

比較例として、セルロースリクターを公知の方法で調製した銅アンモニア溶液中に6wt%の濃度で溶解、尹通脱泡後、ガラス板上に流延し、アセトン50 wt%/アンモニア0.56 wt%/水49.44 wt%の混合溶液（凝固剤）中で膜固めしめ、2wt%の硫酸水溶液で再生し水洗しセルロース多孔膜を作成した。得られたセルロース多孔膜は、Hb 2.3%，膜厚44.4 μm，水流速平均孔径26.8 nm，空

孔率59.9%の構造を呈した。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例にて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

グリセロール3 wt%，酵母エキス0.3 wt%，ペプトン1 wt%，NaOH 0.2 wt%，リン酸水素二ナトリウム0.14 wt%，クエン酸0.035 wt%（pH 6.2）の複合培地を200 ml三角フラスコに入れ、通気性シリコン栓をした後、蒸気滅菌（181℃，20 min）をかけた。しかる後被覆雰囲気下で酢酸菌*Acetobacter xylinum* IF013693の種母を植え付け、27℃で静置培養させた。

2週間培養を行った後、培地表面に生成した代謝副産物セルロースを主成分とする水性ゲルを水洗せずに有機溶媒（メタノール）中に浸漬後、加圧成形し、成形後水洗する。しかる後凍結乾燥を

行つた。得られたセルロース多孔膜は、Hb 86.1%，重合度972，膜厚24.5 μm，水流速平均孔径28.4 nm，空孔率63.7%の構造を呈した。

このセルロース多孔膜の引っ張り強度を上記と同様の方法で測定した結果は、2678 kg/cm²であった。

さらに、この比較例のセルロース多孔膜の表面層、中間層、裏面層を前記実施例1と同様の方法で観察した結果を第3図(a)、第3図(b)、第3図(c)に示す。第3図に示すように、比較例のセルロース多孔膜は表面層、中間層、裏面層の構造が大きく変化している。

両者を比較すると、本発明の多孔膜は比較例と比べて、膜厚方向でのそれぞれの孔の構造が極めて均一であることが判る。

また、本発明の多孔膜の引っ張り強度は、比較例に対し1.73倍もあり、取り扱いが容易で破損することが少ない。

実施例 2

ブドウ糖1 wt%，酵母エキス0.3 wt%，ペプトン1 wt%，NaOH 0.2 wt%，リン酸二ナトリウム0.14 wt%，クエン酸0.035 wt%（pH 6.8）の複合

培地を実施例1と同様の方法で、波南・植え付け・培養を行った。

1週間後培地表面に生成した代謝副産物セルロースを主成分とする水性ゲルを水洗浄後、有機溶媒(メタノール)中に浸漬させ加圧成形し、真空乾燥させた。

得られたセルロース多孔膜は、Hb 83%, 重合度1483, 水流速平均孔径1.21 nm, 空孔率70.7%, 膜厚28.5 μm , 弾性率 $7.9 \times 10^9 (100 - Pr)^{-1}$, $T_{max} \times 2.15^\circ\text{C}$, 引っ張り強度 4860 kg/cm^2 を示した。

この多孔膜を円形(直径4.8 cm)に打ち抜き、ミリポア製ステンレスフィルターホルダーに装着し、その状態で透過前に蒸気滅菌し、その後PBSで多孔膜内部を洗浄した。大腸菌ファージ $\phi\text{x}174$ (IF020009, ウイルス径25 nm)を含む原液1 ml ($1.3 \times 10^8 \text{ PFU/ml}$)を注入し、圧力200 mmHgの一定圧力下でほぼ静止状態で透過し、透過液5 mlを得た。透過液1 ml中のファージ濃度をブラック法で定量化したが、ファージは確認され

なかった。従って、以下の式によって定量化されるファージ阻止係数(ϕ)は8.8以上であった。

$$\phi = -\log(N/N_0)$$

N_0 : 透過しようとする水溶液単位体積当りのファージの数(PFU/ml)

N : 膜を透過した透過単位体積当りのファージの数(PFU/ml)

比較例としてセルロースリンターを公知の方法で調製した銅アンモニア溶液中に6.8 wt%の濃度で溶解、透過脱泡後、ガラス板上に流延し、アセトン50 wt%/アンモニア0.5 wt%/水44.5 wt%の混合溶液(凝固剤)の中で凝固せしめ、2.3 wt%の硫酸水溶液で再生し水洗しセルロース多孔膜を作成した。

得られたセルロース多孔膜は、Hb 2.5%, 膜厚68.9 μm , 水流速平均孔径1.18 nm, 空孔率47.3%, 引っ張り強度 2863 kg/cm^2 の構造を呈した。

同様にこの多孔膜の ϕ を求めると、8.8以上を示したが、比較例の多孔膜の透過速度が、 1.302 ml/

$\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であるのに対し、本発明の多孔膜の透過速度は、 $1.944 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ と非常に効率が良いことがわかる。

実施例3

実施例2と同様の方法で培養し、3日から3週間培養した後、培地表面に生成した代謝副産物セルロースを主成分とする水性ゲルを水洗浄、加圧成形し自然乾燥させた。

これらのセルロース多孔膜は、表1に示した構造特性を呈した。

以下余白

表1 培養日数を変化させた時のセルロース多孔膜の構造特性

培養日数 (日)	3	10	21
Hb (%)	92	89	85
重合度	1478	1511	1469
水流速平均孔径 (nm)	3.65	1.09	5.2
空孔率 (%)	89.8	78.2	69.7
膜厚 (μm)	17.2	40.1	47.8
動的弾性率/ $10^9 (100 - Pr)^{-1} (\text{dyne/cm}^2)$	7.8	7.9	8.0
T_{max} ($^\circ\text{C}$)	215	216	217

表1に示すとおり、培養時間を変化させることにより、非常に制御しにくい孔径のコントロールが容易にできる。

さらに、これらの孔径範囲において、空孔率が89%を達成した多孔膜は、本発明者の知る限り、現在までに存在しない。

このことは、本発明の多孔膜が従来の膜に比べ、

透過速度を増大させ、さらに効率の良い膜であるといえる。

実施例 4

ブドウ糖 0.01 ~ 1.0 wt%, ペプトン 0.1 ~ 3 wt%, NaOH 0.2 wt%, リン酸二ナトリウム 0.14 wt%, クエン酸 0.035 wt% (pH 6.6) の複合培地を実施例 1 と同様の方法で、波打・植え付け・培養を行った。

10日培地表面に生成した代謝副産物セルロースを主成分とする水性ゲルを水洗浄後、凍結乾燥させた。

これらのセルロース多孔膜は、表 2 に示した構造特性を示した。

表 2 培地組成を変化させた時の

セルロース多孔膜の構造特性

ブドウ糖濃度 (%)	0.01	0.40	3.00	10.00
ペプトン濃度 (%)	0.50	0.50	1.00	0.10
水流速平均孔径 (nm)	2897	1134	128	167
空孔率 (%)	92.4	84.5	72.3	74.9
膜厚 (μm)	88.2	78.3	56.2	54.7

して示すグラフであり、

第 2 図は本発明の代表的多孔膜の一例の構造を示す電子顕微鏡写真であり、

第 2 図(a)は表面層、

第 2 図(b)は中間層、

第 2 図(c)は裏面層で示す写真であり、

第 3 図は比較例の多孔膜の構造を示す電子顕微鏡写真であり、

第 3 図(a)は表面層、

第 3 図(b)は中間層、

第 3 図(c)は裏面層を示す写真である。

特許出願人

旭化成工業株式会社

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 石 田 敬

弁理士 山 口 昭 之

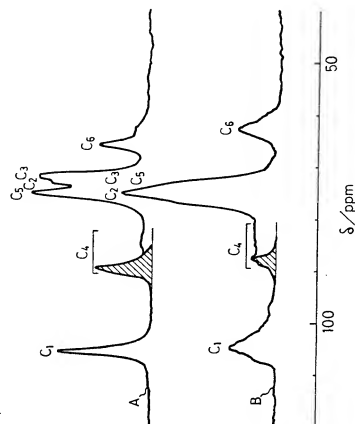
弁理士 西 山 雅 也

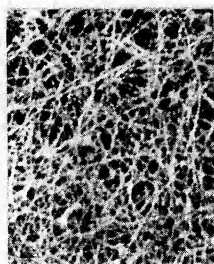
〔発明の効果〕

本発明により、均一なマイクロフィブリルが網目状にこうくして構成されている多孔膜が提供される。本発明の新規セルロース多孔膜は、逆浸透膜、ガス分離膜、限外透過膜などへの適用が可能である。さらに、本発明の新規セルロース系多孔膜は、金属など有害な物質を含む工程を経ずに生成される為、人体への影響が少なく、血液透析膜、血液ろ過膜、血しょうろ過膜などへの適用も有効である。また、本発明の新規セルロース系多孔膜は極めて優れた機械的強度を有する為、他の高分子素材をコーティングする場合の基材膜としての利用も可能である。例えば、平均孔径 15 nm 程度に調整してえた、本発明の新規セルロース多孔膜上にシリコン系ポリマー薄くコーティングすることにより酸素分離膜を製造できる。

4. 図面の簡単な説明

図 1 図は本発明の代表的多孔膜の固体 ^{13}C -NMR スペクトル (A) を従来の再生セルロース多孔膜の固体 ^{13}C -NMR スペクトル (B) と比較

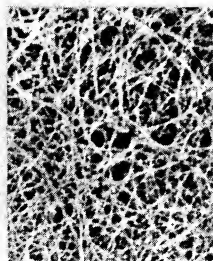




100 nm

(a) 表面層

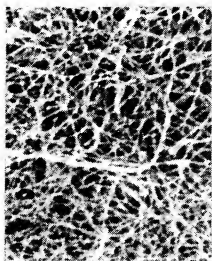
第 2 図



100 nm

(b) 中間層

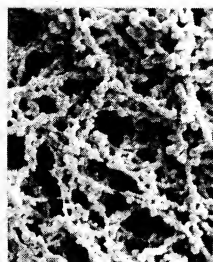
第 2 図



100 nm

(c) 裏面層

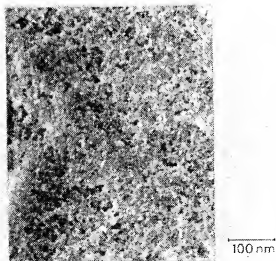
第 2 図



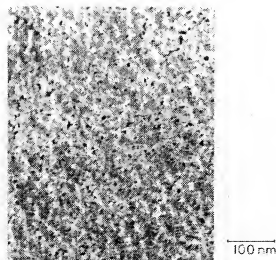
100 nm

(a) 表面層

第 3 図



(b) 中 間 層



(c) 裏 面 層

第 3 頁

第 3 頁

手 続 補 正 書 (方式)

昭和63年5月 〇 日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

「上中書」同前提出

1. 事件の表示

昭和63年特許願第017259号

2. 発明の名称

新規セルロース系多孔膜

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (003)旭化成工業株式会社

4. 代 理 人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (8579) 青 木 朗 (外3名)

5. 補正命令の日付

昭和63年4月26日(発送日)



6. 補正の対象

明細書の「図面の簡単な説明」の欄

7. 補正の内容

明細書の第21頁第2行目記載の「代表的
…一例の構造を」を「代表的な多孔膜の各層
における繊維の形状を」に補正する。

以 上